

METHOD AND APPARATUS FOR WASHING SUBSTRATE USING SUPERCRITICAL GAS OR LIQUEFIED GAS

Patent number: JP63179530

Publication date: 1988-07-23

Inventor: OKOCHI ISAO; KUBOTA MASAYOSHI; MATSUZAKI HARUMI; TAKAHASHI SANKICHI; MOCHIZUKI YASUHIRO

Applicant: HITACHI LTD

Classification:

- international: *B08B3/00; G11B5/84; H01L21/304; B08B3/00; G11B5/84; H01L21/02; (IPC1-7): B08B3/00; G11B5/84; H01L21/304*

- european:

Application number: JP19870009859 19870121

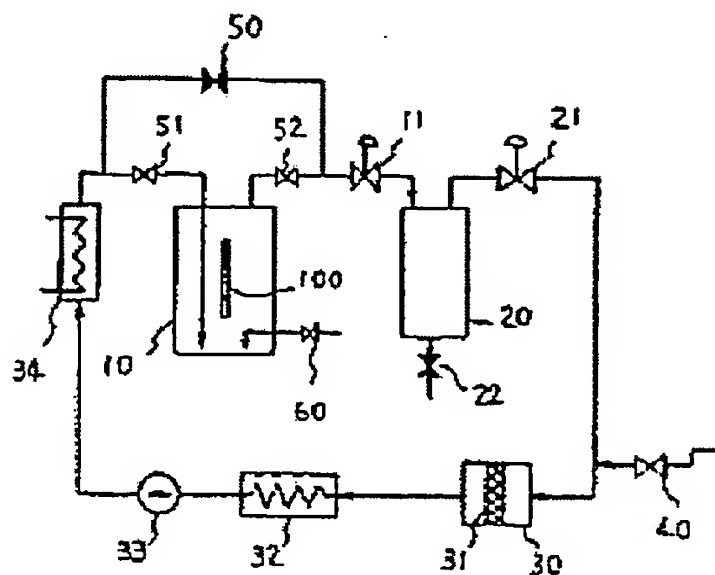
Priority number(s): JP19870009859 19870121

[View INPADOC patent family](#)

[Report a data error here](#)

Abstract of JP63179530

PURPOSE:To make it possible to ensure removal of very minute contaminated material quickly, by bringing filtered and cleaned supercritical gas or liquefied gas into contact with the contaminated material, which is attached to a substrate and with which the substrate is impregnated, and by extracting the contaminated material into the supercritical gas or the liquefied gas. **CONSTITUTION:**A first container 10 and a second container 20, which contain a plurality of semiconductor wafers 100, are linked with a pressure regulating valve 11. A pressure regulating valve 21 is arranged at the outlet of the container 20 and linked to a filter 30. The filter is linked to the first container 10 again through a cooler 32, a pressure pump 33 and a heater 34. Thus a circulating system is constituted. Mixed material in gas is removed in the filter 30. The gas is made to be in a supercritical state, and a contaminated material in the semiconductor wafer 100 is extracted into the gas. The supercritical gas including the contaminated material is recovered into the container 20, which is kept at a critical point or less. The contaminated material is recovered with a filtering material, and the clean gas is recirculated. Thus the circulating gas can be kept clean, and washing effect can be displayed.



Family list

2 family member for:

JP63179530

Derived from 1 application.

Back to JP63179530

**1 METHOD AND APPARATUS FOR WASHING SUBSTRATE USING
SUPERCRITICAL GAS OR LIQUEFIED GAS**

Publication info: **JP2574781B2 B2** - 1997-01-22

JP63179530 A - 1988-07-23

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-179530

⑬ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和63年(1988)7月23日

H 01 L 21/304
B 08 B 3/00
G 11 B 5/84

D-7376-5F
6420-3B
Z-7350-5D

審査請求 未請求 発明の数 4 (全7頁)

⑮ 発明の名称 超臨界ガス又は液化ガスによる基板の洗浄方法およびその装置

⑯ 特 願 昭62-9859

⑰ 出 願 昭62(1987)1月21日

⑱ 発 明 者 大 河 内 功 茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研究所内

⑲ 発 明 者 久 保 田 昌 良 茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研究所内

⑳ 発 明 者 松 崎 晴 美 茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研究所内

㉑ 発 明 者 高 橋 燦 吉 茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研究所内

㉒ 出 願 人 株式会社日立製作所 東京都千代田区神田駿河台4丁目6番地

㉓ 代 理 人 弁理士 小川 勝男 外2名

最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

超臨界ガス又は液化ガスによる基板の洗浄方法
およびその装置

2. 特許請求の範囲

1. (1) 基板に付着・含浸した汚染物質に超臨界ガスまたは液化ガスを接触させて、前記汚染物質を超臨界ガスまたは液化ガス中に抽出する第一の工程、
- (2) 汚染物質を抽出した前記ガスを減圧し、その減圧比を調整することによって析出する前記ガス中の汚染物質の平均粒径を調節して析出する第二の工程、
- (3) 前記減圧したガスを濾過することによりガス中に飛散する析出物を除去し、該ガスを清浄化する第三の工程、および
- (4) 濾過した減圧ガスを昇圧して超臨界ガスまたは液化ガスとして前記第一の工程に供給する第四の工程とからなることを特徴とする超臨界ガスまたは液化ガスによる基板

の洗浄方法。

2. 前記基板が半導体基板、磁気ディスク基板または光ディスク基板のいずれかであることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の洗浄方法。
3. 前記超臨界ガスまたは液化ガスがアンモニア(NH₃)、二酸化炭素(CO₂)または窒素(N₂)などの非酸化性ガスであることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の洗浄方法。
4. (1) 基板に付着・含浸した汚染物質に、超臨界ガスまたは液化ガスと相互溶解性が高く該基板界面における親和性を高める第三成分を添加した超臨界ガスまたは液化ガスを接触させて、前記汚染物質を該超臨界ガスまたは液化ガス中に抽出する第一の工程、
- (2) 汚染物質を抽出した前記ガスを減圧し、その減圧比を調整することによって析出する前記ガス中の汚染物質の平均粒径を調節して析出する第二の工程、
- (3) 前記減圧したガスを濾過することによりガス中に飛散する析出物を除去する第三の

工程、および

(4) 濾過した減圧ガスを昇圧して超臨界ガスまたは液化ガスと前記第一の工程に供給する第四の工程とからなることを特徴とする超臨界ガスまたは液化ガスによる基板の洗浄方法。

5. 前記第三成分が有機溶媒、酸またはアルカリのいずれかであることを特徴とする特許請求の範囲第4項記載の洗浄方法。

6. (1) 汚染物質の付着・含浸した基板を配置し、該基板に超臨界ガスまたは液化ガスを接触させる洗浄手段、

(2) 前記洗浄手段とガス通路によつて接続されてガスを減圧し、その減圧比を調整することによつて該ガス中の汚染物質の析出粒径を調整する析出手段、

(3) 前記析出手段とガス通路によつて接続されて流入するガスを濾過する濾過手段および

(4) 前記濾過手段と前記洗浄手段との間にガ

液化ガスへ供給する供給手段および

(5) 前記供給手段と前記減圧手段との間にガス通路によつて接続されて、前記洗浄手段をバイパスするバイパス手段とからなることを特徴とする超臨界ガスまたは液化ガスによる基板の洗浄装置。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は磁気ディスクや半導体ウエハ等の製造プロセスにおいて基板に付着・含浸した超微細な汚染物質を超臨界ガスを用いて迅速かつ確実に除去し得る基板の洗浄方法及びその装置に関する。

〔従来の技術〕

最近、薄板状のウエハ表面に薄膜を形成するウエハ製造プロセスが注目を集めていることは周知の如くであるが、その表面の汚染を除去することは製造工程途中あるいは完成品等の品質保持にとって重大な問題となる。例えば、半導体ウエハはSi単結晶板にSiO₂、SiNあるいはAl等の保護膜を形成し、さらには、その表面に溝を掘つ

ス通路によつて接続されて濾過手段側より流入するガスを昇圧して超臨界ガスまたは液化ガスへ供給する供給手段とからなることを特徴とする超臨界ガスまたは液化ガスによる基板の洗浄装置。

7. 前記基板が半導体基板、磁気ディスク基板または光ディスク基板のいずれかであることを特徴とする特許請求の範囲第6項記載の洗浄装置。

8. (1) 汚染物質の付着・含浸した基板を配置し、該基板に超臨界ガスまたは液化ガスを接触させる洗浄手段、

(2) 前記洗浄手段とガス通路によつて接続されてガスを減圧し、その減圧比を調整することによつて該ガス中の汚染物質の析出粒径を調整する析出手段、

(3) 前記減圧手段とガス通路によつて接続されて流入するガスを濾過する濾過手段、

(4) 前記濾過手段と前記洗浄手段との間にガス通路によつて接続されて濾過手段側より流入するガスを昇圧して超臨界ガスまたは

て回路を形成するが、これらの製造過程における表面への汚染物質の付着は避けられず、有効な洗浄方法が要求される。又、磁気あるいは光ディスク等の分野も同様であり、例えば、磁気ディスクを例題にとれば、Al、Al-Mg合金の表面に付着する油脂、その他の有機物の洗浄除去は、その後の薄膜形成にとつて不可欠となる。本発明は、これらの基板の洗浄方法に鑑みて成されたものであり、以下に、表面に溝すなわち線幅を有する半導体ウエハを中心に説明する。

近年、半導体の集積回路は大規模化し、その集積度の増加に伴つて基板に刻まれる回路パターン線幅は数μm以下のオーダーにまで微細化が進められている。従つて、半導体ウエハ製造プロセスにおける酸化、ホトレジスト塗布、拡散、CVD、蒸着を施す前に該ウエハの清浄に維持せねばならず、上記した線幅を阻害する汚染物質を排除することが不可欠となつてきている。この汚染源は、作業員あるいは装置からの発塵や製造工程に使用されるガスあるいは薬品等に至り、その汚染物質

も油類、重金属、有機物、あるいは、これらの無機及び有機質からなる微粒子等多様であり、これらを洗浄する技術の良否が得られる製品の良否を決定づけるといつても過言ではない。また、洗浄に引続いて、ウエハ表面に付着する水分も製造工程にとって不具合であり、上記した洗浄を施行した後に該ウエハを乾燥して各工程に送り出される。

従来の半導体ウエハの洗浄は、湿式洗浄が主力を占め、ウエハに付着せる汚染物質に応じた洗浄液で洗い落す方法による。該洗浄液は、有機溶剤や強酸／アルカリ溶液等が使用され、槽内で繰返し洗浄し油膜分や重金属等を除き、さらにその付着残存する薬剤や微粒子を最終的に純水で水洗する。換言すれば溶液処理方法である。従つて、前記したごとく、洗浄した後で乾燥装置に移し換えて水分を排除する。例えば、赤外線照射により水分を蒸発するものや蒸気圧の高い有機溶媒（例えばイソピロピルアルコール）を蒸発させ、ウエハの近くで冷却し、その凝縮液でウエハ表面を洗い落とし、水分を徐々に除くものがある。後者は、蒸

染物質が溶解して存在し、単に蒸発させただけではそれが析出して洗浄効果を消失し、製品歩留りあるいは信頼性を低下させる恐れが多い。また、上記した蒸気乾燥あるいは遠心力による方法によれば、微粒子等の付着を防止できるとしても、自然放置によつて同様の悪影響を生ずる上に、時間も掛り、保守、保安管理に多大な労力が必要となる。

- (4) ガス体、液体を使用して、かかる半導体ウエハを洗浄するものでは、その洗浄剤であるガス及び液中に該汚染物質、特に、微粒子等の固形分が混入することにより、洗浄工程中に再汚染することになり、極力、洗浄剤中に混入した汚染物質を取り除く必要がある。

特に、特開昭59-502137号公報に記載された「超臨界ガスによる物品の浄化方法」においては、超臨界ガス中に混入し、飛散している微細な汚染物質については何の配慮もなされておらず、半導体プロセスのような超微細加工技術においては十分な清浄化方法となつていなかった。

気乾燥と呼ばれ、水分の除去と微粒子の再付着を防止するといわれている。また、半導体ウエハを容器に収納し、該ウエハを回転させたままで純水を噴霧して水洗し、回転を継続させてウエハ表面に付着した水を遠心力で吹き飛ばす機械的な方法がみられる。

〔発明が解決しようとする問題点〕

上記した従来の溶液処理によるウエハの洗浄および水洗して後に乾燥するものでは、次に列記する問題が存在する。

- (1) 洗浄剤として使用される有機溶剤中には、有害、引火性、爆発性のものが少なくなく、その取り扱いに注意を要する。
- (2) 汚染の種類に応じて多様な薬剤を使用し、繰返し複雑な洗浄工程を経なければならず、各溶液処理に移送する間に外気との接触によつてウエハ表面に形成される酸化被膜を酸洗浄し、さらに、付着した薬剤を水洗して後に乾燥するなど洗浄・乾燥の所要時間が長くなる。
- (3) 純水による水洗を行つても、その純水中に汚

本発明は、上記した従来技術の欠点及び要請に鑑みて、半導体ウエハ等に付着する汚染物質を清浄に除去し、かつ、洗浄剤の清浄化を容易に計り得る新規な洗浄方法及びその装置を提供するにある。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明は、半導体ウエハ製造プロセスにおける酸化・ホトレジスト塗布及び除去、拡散、CVD、蒸着等の工程に移行する前の汚染された該ウエハを容器に収納し、該容器に液化ガス又は超臨界ガスを洗浄剤として供給して、該ガスの圧力及び／又は温度を適宜に保持して該ウエハと該ガスとを接触させてウエハ表面に付着する汚染物質を抽出し、さらに水分を同様に抽出してこの汚染物質を抽出したガスの圧力を下げることによつてガス中の汚染物質を析出させる。この時減圧の程度を調整することによつて析出する汚染物質の平均粒径をある程度の大きさに調整することが出来、その後の濾過工程で容易に該ガスの清浄化を行うことが出来る。

ここで、超臨界ガスとは圧力-温度の状態図において、臨界温度以上、且つ、臨界圧力以上の状態にあるものであり、液化ガスとは、その状態図において飽和温度及び飽和圧力以上にあつて液状であり、大気圧、常温においてガス状態にあるものを言う。本発明における液化ガス又は超臨界ガスとして、 NH_3 、 CO_2 、 N_2 などの非酸化性ガスが使用できるが、コスト及び保安面で CO_2 が好適である。

該ガスの清浄化に使用する濾過材は少なくとも該ウエハの線幅より小さな粒子を捕捉できるものであつて、多孔質の金属焼結材、ガラスや石英などの繊維材など該ガス等により溶出する有機材をバインダーとして使用していないものが好適である。

また、新たに原料ポンプ等から供給するガスも上記と同様に濾過処理して使用することにより清浄なガスとして使用できる。ここで、液化ガスを原料として供給する場合は液状でなく、ガス状態で濾過する方が固形分の仕分けが容易であり、処

る。従つて、液化炭酸ガスに添加する上記第3成分をウエハの汚染物質に応じて選択し、上記したと同様に圧力及び温度を適宜に保持することによつてウエハ表面を清浄にできるものであり、これらの添加材を浄化し、上記した清浄な該ガス側に添加することによつて好適な洗浄を実施できる。

次に、上記した洗浄方法を繰返すことによつて第1の容器内で清浄となつた該ウエハは、その第1の容器上流から第2の容器に迂回する経路を設けることにより、該ガスの圧力/又は温度を保持して循環しておき、第1の容器を大気圧まで減圧して該ウエハを取り出し、前述した後段の製造工程へ送り出す。次いで、汚染された半導体ウエハを仕込み直して、再び第1の容器内を迅速に所定の条件に保持する。

さらに、拡散工程などの重金属等をきらう工程にあつては、通常のアルカリ/酸洗浄によつて重金属等の難溶性汚染物質を排除し、純水で洗浄してから、第1の該容器内に該ガスを導入し、その臨界点以上に昇圧/昇温し、水洗によつて付着し

処理後にそのガス圧力に対する飽和温度以下に冷却することで容易に液化できる。

次に、半導体ウエハに付着する汚染物質によつては、上記した液化炭酸ガスが該ウエハ界面と完全に接触あるいは浸透することを妨げる。このために、液化炭酸ガスと相互溶解性の高い有機溶媒、酸/アルカリ等を第3成分として少量添加して混合することによつて該ウエハ界面における親和性を高め、汚染物質の抽出を促進させる。この第3成分としては CO_2 の臨界点に近いものを選べばよい。該有機溶媒としては、炭化水素系、ハロゲン化炭化水素系、アルコール系、ケトン系が挙げられる。例えば、ヘキサン、ベンゼン、トルエン等の炭化水素系有機溶媒は液化炭酸ガスによく溶解し、ジクロロメタン等のハロゲン化炭化水素系のももも攪拌することにより溶解する。エタノール等のアルコール系有機溶媒では、無水のもので液化炭酸ガスによく溶解し、アセトン等のケトン系有機溶媒は完全に溶解する。また、酸/アルカリとしては、 HCl 、 HF 、 NH_3 等が好適であ

た水滴を該超臨界ガスで抽出し、さらに、第2の容器で水を回収することにより半導体ウエハの水分を完全に除去して乾燥状態に至らしめてから上記と同様に該ウエハを取り出し、後段の製造工程へ送り出す。

(作用)

半導体ウエハを収納される第1の容器内には、濾材によつて浄化された液化炭酸ガスを圧送できるから、該ガスによる汚染を防止でき、該容器内を清浄な超臨界条件に作り出すことができ、そのガスを溶剤として該ウエハに付着せる汚染物質を該ガス相に拡散し、溶解状態となるから、順次に該ウエハの汚染物質の付着量に見合ったガス量あるいは循環ガス量以上で接触させることにより汚染物質を濃縮することなく取除ける。炭酸ガスの臨界点は圧力7.3atm、温度31℃以上に保てばよいから比較的低温で処理でき、熱的な障害もない。また、第1の容器を迂回する経路により第1の容器を開放しても系統中を超臨界条件を保ち得るから次の始動時間を早めることができる。さら

に、該ガスと相互溶解性の高い有機溶媒等を添加することによつて、該ウエハ界面における該ガス及び該溶媒の親和性を増すので、様々な汚染物質の拡散を早め得る。さらに該ガスと水との相互溶解性は小さいが、上記したと同様に、該ガスの排出によつてウエハ表面で凝縮することなく水分を除去し、乾燥状態となる。

また、水酸化アンモニウム／塩酸液で無機質を除去し、その溶液を純水で洗い流してから上記の処置を施こしてウエハの付着水を同様に除去させることができる。

さらに、第2の容器は、洗浄剤とする超臨界ガスの臨界点以下に減圧・調整されるから、該洗浄剤はガス状態に転じ、超臨界ガスに高位で溶解する汚染物質は平均粒径が調整されて析出する。また、水分も液滴となつて析出することによつて、第1の容器に収納される該ウエハに付着する汚染物質は、循環中に該第2の容器あるいは濾過材で完全に遮断され清浄化される。一般に、半導体製造に使われる純水の不純物濃度は200～50ppb

る。この薬液の添加は、該容器10に至る入口系すなわち加熱器34の後流に少量注入してもよい。開閉弁40は、CO₂ガスを循環系に供給するためのものであり、該濾過器30は前記した該ウエハの線幅寸法より粒径の小さな混入物を捕捉できる濾材31を選択的に装着する。また、該濾過器30は、第2の容器20で析出させる汚染物質の循環せる該ガス中の混入分も同様に捕捉する。そして、清浄となつた該ガスを冷却器32に導入して液化し、圧送ポンプ33でガスの臨界圧力以上に昇圧し、さらに加熱器34で臨界温度以上に昇温し、超臨界ガスを該容器10に導入して、該ウエハと接触させて、該ウエハを洗浄する。この時に、弁60を開いて、第3成分の薬剤を適宜に圧送して添加してもよい。該第1の容器10でガス中に抽出された汚染物質は、第1の容器の圧力を臨界点以上に保つ圧力調整弁11を介して該第2の容器20に放圧される。該容器20は、圧力調整弁21により臨界点以下に調整する。あるいは、該弁21を省略して該容器20から冷却器32直

位であり、その水分が除かれ不純物が析出する平均粒径は約0.2～0.5 μ mとなる。従つて、該濾材の目幅を現在半導体プロセス等で使用されている0.1 μ m以上を捕捉できる濾材を用いることで該第1の容器に再供給する循環ガスは清浄に維持でき、洗浄効果を発揮することができる。

〔実施例〕

本発明による実施例を図面によつて説明する。第1図は、本発明の実施例を示し、僅数個の半導体ウエハ100を収納する第1の容器10と第2の容器20は圧力調整弁11で連結され、さらに該容器20の出口に圧力調整弁21を配置して濾過器30に連結し、冷却器32、圧送ポンプ33及び加熱器34を介して再び第1の容器10に連結する循環系（各系の符号は省略する）を構成する。該容器10は、入口及び出口系にそれぞれ開閉弁51、52を備え、さらに、該弁51の前から該弁52を迂回する経路を構成し、その経路中に弁50を装備させる。また、弁60を有する系は、前記した第3成分を添加するためのものであ

前まで臨界点以下のガス状態に保持するように設計してもよい。従つて、該容器20でガス体と固形分又は液分に分離され、ガス体は、圧力調整弁21を介して再びガス中の混入物を濾過して洗浄剤として使われる。ここで、弁22は、該容器20の析出物を排出させるためのものである。また、臨界点以上に昇温するための手段は、温度降下を考慮して該容器自体を加熱して容器内の温度降下を防止することも有効である。

次に、洗浄した半導体ウエハは、該容器10を迂回する経路の弁を開け、前後の弁51および52を閉じて後に、大気圧まで放圧し、取り出せばよい。従つて、該容器10はシール材等で密封でき、フランジ等で分割・組立てできる構造であれば好都合である。

第2図は、他の実施例を示し、アルカリ／酸洗浄し、純水で洗浄して後に該ウエハを乾燥状態に至らしめる具体的な一例を示す。該容器10に弁70と弁71を配設し、弁70を開いて、順次に薬剤、純水を導入し弁71を開いておいて汚染物

質を洗い落とし、直ちに密閉して弁51, 52を開き、次いで弁50を閉じて、所定の圧力/温度条件に保って、該ウエハに付着する水滴を同様に抽出除去して乾燥させ、前記したと同操作によつて清浄な半導体ウエハを取り出して次の製造工程へと送り出すことができたものである。

第 1 表

	実施例 1	実施例 2	実施例 3
汚 染 対 象 物	エステル	油 脂	水
液化炭酸ガス 消 費 量 比	5.6	9.8	5.5

次に、炭酸ガスによつて、本発明を実施した代表例を第1表に取纏めて示す。汚染対象物としてエステル、油脂、水につき、その定量を該容器10に収納し、密度約0.75 g/cm³の超臨界炭酸ガスと接触させ、それらの定量分が完全に無くなるための炭酸ガスの消費量すなわち、洗浄に使われる実質ガス必要量を調べ、汚染対象物の単位

に保った容器内に回収し、さらに濾材で汚染物質を回収できるので、清浄なガスを再循環によつて良好な洗浄及び乾燥作用を発揮する。

(3) 溶剤としてCO₂等の不活性ガスを使用できるから無害、爆発等の危険性がなく取扱い易い。

(4) 従来に比べ薬剤の使用を大巾に削減できる。

(5) 洗浄に引続いて、該ウエハを直ちに乾燥状態にでき、作業上の製品歩留りが向上する。また、

該ガスを循環しながら、清浄な該ウエハを取り出せるから能率的な製造プロセスを組める。

以上のように、本発明によつて最適な洗浄方法と乾燥方法を備えた半導体製造プロセスを提供できるものである。又、文脈で述べた如く、ディスクの製造プロセスにおいても、その表面における汚染機構は同様であり、本発明の作用、効果を同じく発揮できることを附記する。

4. 図面の簡単な説明

第1図は、本発明の具体的な実施例の概念を説明する系統図を示し、第2図は、第1図中の第1の容器の本発明の他の実施例を示す系統図である。

容積(単位はリットル)当りの比率に換算して示した。従つて、実施例1, 2から半導体ウエハに付着する汚染物質を除去できることを示し、その付着量とガスの循環流量を選定することにより所要時間を計れる。さらに、実施例3から該ウエハに付着する水滴を除去し、乾燥状態(要求に応じた水分量までの状態)に至らしめ得ることを示している。

以上から、本発明の特徴である半導体ウエハの洗浄及び乾燥作用を超臨界ガスを使用して効果的に発揮させる該ウエハの製造プロセスを提供できる。

〔発明の効果〕

本発明によつて、次に列記する効果がある。

(1) ガス中の混入物を除去し、該ガスを超臨界状態にすることにより半導体ウエハの汚染物質を該ガス側に抽出するので、該ウエハ表面で濃縮されないから、該ウエハの線幅に残留することなく洗浄できる。

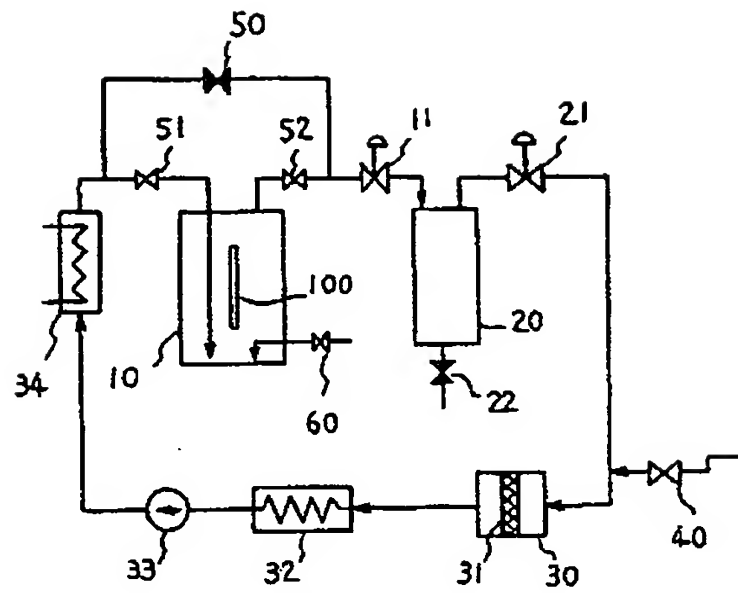
(2) 汚染物質を含有した超臨界ガスを臨界点以下

10, 20…第1及び第2の容器、11, 21…圧力調整弁、30…濾過器、31…濾材、32…冷却器、33…圧送ポンプ、34…加熱器、50, 51, 52, 70, 71…各開閉弁、100…半導体ウエハ。

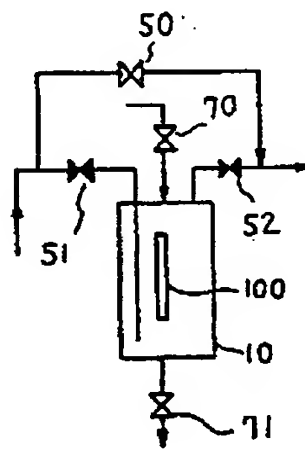
代理人 井理士 小川勝男



第1図



第2図



第1頁の続き

⑦発明者 望月

康弘

茨城県日立市久慈町4026番地
研究所内

株式会社日立製作所日立研

THIS PAGE BLANK (USPTO)